

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 juillet 2005 (21.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/065901 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B27K 3/15**,
C08L 97/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/003080

(22) Date de dépôt international :
1 décembre 2004 (01.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0314470 10 décembre 2003 (10.12.2003) FR
0408034 20 juillet 2004 (20.07.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **HENRI SELMER PARIS** [FR/FR]; 18, rue de la Fontaine au Roi, F-75011 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GIBIAT, Vincent** [FR/FR]; 40, rue des Saules, F-31400 Toulouse (FR). **SELMER, Jérôme** [FR/FR]; 15, rue de Franqueville, F-75116 Paris (FR). **HALARY, Jean-Louis** [FR/FR]; 14-16, impasse du Bureau, F-75011 Paris (FR).

(74) Mandataire : **CABINET JOLLY**; 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: WOOD-TREATMENT METHOD COMPRISING *IN SITU* POLYMERISATION UNDER ELECTROMAGNETIC RADIATION

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE BOIS PAR POLYMERISATION *IN SITU* SOUS RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a wood-treatment method comprising *in situ* polymerisation under electromagnetic radiation. The inventive method comprises the following steps, namely: a first step consisting in impregnating a piece of wood with organic monomers that are selected from among (A) drying oils and/or (B) at least one first reactant comprising at least two glycidyl functions and at least one second reactant comprising at least two primary amine or secondary amine -NH functions, the average functionality of all of the first and second reactants being strictly greater than 2; and a second step consisting in exposing the wood thus impregnated to electromagnetic radiation having a wavelength (λ) of between 1 and 10^{-3} metres over a total time of between 5 and 40 seconds and with a power of between 300 and 1000 Watts. The invention also relates to a piece which is made from wood-resin composite material and which can be produced using the above method and to the use of one such piece for the production of all or part of wind instruments, particularly clarinets, for marquetry, for joinery and for the construction of buildings and, in particular, roof frames.

(57) Abrégé : • une première étape d'imprégnation d'une pièce en bois avec des monomères organiques choisis parmi (A) les huiles siccatives et/ou (B) au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des premier et deuxième réactifs étant strictement supérieure à 2, • une deuxième étape d'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3} mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts, une pièce en un matériau composite bois/résine susceptible d'être fabriquée par ce procédé, ainsi que l'utilisation d'une telle pièce pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent, en particulier de clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

WO 2005/065901 A1

**Procédé de traitement de bois par polymérisation *in situ*
sous rayonnement électromagnétique**

5 La présente invention concerne un procédé de traitement de bois par imprégnation et polymérisation *in situ* de monomères sous rayonnement électromagnétique.

10 Depuis toujours, les essences de bois dures telles que le chêne, l'ébène, le buis et le palissandre, sont très recherchées par les artisans et industriels pour leurs excellentes propriétés mécaniques, notamment leur grande résistance au choc, leur capacité à supporter des charges importantes, leur faible déformation au cours du temps ou encore leur excellentes propriétés acoustiques. Or, ces essences dures ont généralement une croissance lente et il est de ce fait difficile de satisfaire la demande des industries et artisans transformateurs de bois.

15 Certaines essences sont même devenues si rares qu'il s'est avéré nécessaire de les protéger et de limiter leur abattage. Ainsi, l'ébène, un bois exotique utilisé depuis des siècles pour la fabrication de meubles, d'objets décoratifs et d'instruments de musique est aujourd'hui menacé d'interdiction à l'abattage et à l'exportation et risque de ne plus être disponible sur le marché dans un avenir assez proche.

20 Il se pose par conséquent le problème particulier du remplacement de cette essence précieuse par d'autres essences non protégées, et plus généralement le problème de l'amélioration des propriétés mécaniques de bois tendres et/ou poreux à croissance rapide afin de pouvoir les substituer aux essences dures à croissance lente relativement plus chères.

25 La Demanderesse, dans le cadre de ses recherches visant à trouver une solution pour remplacer l'ébène dans la fabrication d'instruments à vent, a découvert qu'il était possible, grâce à un procédé relativement simple de polymérisation *in situ* de monomères polycondensables ou polymérisables par oxydation, de traiter des essences de bois, en particulier celles ayant une structure à porosité ouverte, de manière à améliorer considérablement leurs propriétés mécaniques et acoustiques et d'élargir ainsi de manière spectaculaire les possibilités d'application de ces bois.

On connaît déjà de la demande internationale WO 01/53050 un procédé de traitement du bois par polymérisation et réticulation *in situ* de monomères vinyliques. Ce procédé comprend la polymérisation radicalaire, amorcée par au moins trois amorceurs différents, d'un mélange de monomères vinyliques monofonctionnels en présence d'agents de réticulation divinyliques et d'au moins une huile ou une cire, cette dernière jouant le rôle de modérateur de la polymérisation et d'agent hydrofuge du produit fini. Un tel procédé de traitement du bois, en particulier lorsqu'il est appliqué à la fabrication d'instruments de musique, présente toutefois un inconvénient important, à savoir la présence de monomères résiduels malodorants et présentant un certain risque pour la santé. Ce problème des monomères résiduels a été résolu dans la présente invention grâce au choix d'une méthode de polymérisation différente de la polymérisation radicalaire, à savoir la polycondensation ou la polymérisation oxydative. Dans un mélange de monomères polycondensables ou polymérisables par oxydation, chaque monomère est en principe capable, sans être activé, de réagir avec l'ensemble ou une fraction importante des comonomères présents, ce qui n'est pas le cas pour une polymérisation radicalaire où les monomères ne peuvent réagir et être incorporés dans la chaîne macromoléculaire que lorsqu'ils viennent en contact avec le centre actif (radicalaire ou ionique) d'une chaîne polymère en croissance. Or, ces centres actifs sont relativement peu nombreux par rapport au nombre de monomères et généralement instables de sorte qu'à la fin de la polymérisation, la proportion de monomères n'ayant pas réagi reste importante. Dans le cas d'une polycondensation ou d'une polymérisation oxydative, au contraire, la probabilité pour un monomère de réagir avec un ou plusieurs autres monomères est très grande et la fraction de monomères n'ayant pas réagi devient rapidement négligeable.

La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement de bois par polymérisation *in situ*, comprenant :

- une première étape d'imprégnation d'une pièce en bois avec des monomères organiques choisis parmi
(A) les huiles siccatives et/ou

(B) au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des premier et deuxième réactifs étant strictement supérieure à 2,

• une deuxième étape d'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3} mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts.

L'invention a en outre pour objet une pièce en un matériau composite bois/résine susceptible d'être fabriquée selon le procédé de traitement ci-dessus. Cette pièce est de préférence une ébauche ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une telle pièce pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent tels que des clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

Le procédé de la présente invention peut être mis en œuvre avec des bois ayant une porosité ouverte, c'est-à-dire des bois possédant un système étendu de pores qui communiquent les uns avec les autres, mais également avec des bois peu poreux tels que l'ébène ou des bois comportant une majorité de pores, ou alvéoles, fermés. Dans ces deux derniers types de bois, appelés ci-après « bois à porosité fermée », la communication entre les pores ouverts, relativement plus rares, est plus difficile et le taux d'imprégnation, à savoir l'augmentation du poids par imprégnation rapportée au poids initial, sera plus faible.

Plus précisément, on entend dans la présente invention par « bois à porosité ouverte » un bois capable d'absorber, à 5 °C, dans des conditions normales de pression et pour une durée d'immersion de 30 jours, au moins 15 % en poids de 1-méthoxy-2-propanol (solvant de référence).

De manière analogue, les « bois à porosité fermée » absorbent dans ces mêmes conditions moins de 15 % en poids de 1-méthoxy-2-propanol. Ces deux types de bois possèdent toutefois un volume

poreux accessible sans lequel aucune imprégnation n'est possible. Ce volume poreux accessible est simplement plus important pour les bois à porosité ouverte que pour les bois à porosité fermée.

On peut citer à titre d'exemples de bois à porosité ouverte le
5 tilleul, l'épicéa, le monpani, le peuplier et le wengué (*Millettia laurentii*), également appelé « palissandre du Congo ». Ce dernier est un bois exotique relativement dur, proche de l'ébène, qui se caractérise par une croissance rapide et est de ce fait un candidat intéressant pour le remplacement de celui-ci. Son principal
10 inconvénient réside dans sa grande porosité, défaut auquel la présente invention se propose de remédier.

Les bois à porosité fermée sont choisis par exemple parmi les ébènes et les palissandres, de préférence parmi les ébènes.

La première étape d'imprégnation du procédé de traitement
15 selon l'invention se fait de préférence sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, et en particulier à une pression comprise entre 0,4 et 1 MPa (4 et 10 bars). Cette pression élevée est particulièrement utile pour augmenter la vitesse d'imprégnation lorsque la viscosité du liquide d'imprégnation est élevée, soit en
20 raison d'une concentration élevée en monomères soit en raison d'une faible température d'imprégnation.

La deuxième étape de chauffage de la pièce de bois imprégnée par exposition à un rayonnement électromagnétique est essentielle pour le procédé selon l'invention. En effet, le chauffage par
25 rayonnement électromagnétique, notamment par micro-ondes, permet un chauffage rapide jusqu'au cœur de la pièce, autrement dit sur la totalité de la profondeur d'imprégnation, et garantit ainsi une réaction la plus complète possible des monomères.

L'énergie thermique nécessaire à une polymérisation complète
30 dépend bien entendu de la taille de la pièce. Pour la polymérisation des huiles siccatives (A), l'énergie thermique à fournir est à peu près proportionnelle au volume de la pièce. La polycondensation des amines et époxydes (B) par contre est une réaction exothermique et il suffit généralement de chauffer la pièce de bois à une température et
35 pendant une durée suffisantes pour permettre à la réaction exothermique de polycondensation entre le premier et deuxième réactifs de s'auto-entretenir grâce à la chaleur réactionnelle libérée.

La longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est de préférence comprise entre 10^{-1} et 10^{-2} mètres et la durée d'exposition au rayonnement électromagnétique est comprise entre 15 et 30 secondes.

5 Certains bois résistent moins bien que d'autres à un chauffage puissant prolongé et risquent de subir des dommages. Il peut alors être intéressant de décomposer l'étape d'exposition au rayonnement électromagnétique en plusieurs périodes de plus faible durée, n'excédant généralement pas 10 à 15 secondes. Ces périodes sont
10 généralement séparées par des périodes sans chauffage, d'une durée de quelques minutes à plusieurs dizaines de minutes, permettant au bois de refroidir au moins partiellement.

L'exposition au rayonnement électromagnétique peut être mise en œuvre dans un four à micro-ondes usuel ayant une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre
15 400 et 1000 Watts.

Dans un premier mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le bois à traiter est un bois à porosité ouverte et les monomères sont choisis parmi les monomères de type (B)
20 aboutissant, après polycondensation, à la formation de résines époxy-amine. Ces monomères (B) doivent être utilisés en solution dans un solvant organique volatil qui sera normalement éliminé après imprégnation. Un tel procédé comprend

(a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une
25 solution contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des premier et deuxième réactifs étant strictement
30 supérieure à 2, pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématurée des monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),

35 (b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,

(c) l'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3} mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes, et éventuellement,

- 5 (d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant organique.

Ce mode de réalisation préféré du procédé de traitement de bois poreux de la présente invention améliore considérablement les propriétés mécaniques des bois traités. Ceux-ci présentent un module d'Young significativement plus important que le bois non traité et une fragilité réduite et résistent parfaitement à la fissuration au cours du temps.

Par ailleurs, le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas modifier les dimensions de la pièce de bois. La Demanderesse a en effet constaté que les dimensions des pièces traitées restent inchangées au moins jusqu'à un rapport pondéral polymère/bois égal à 0,5. Cette grande stabilité dimensionnelle permet ainsi de traiter des pièces aux cotes définitives.

20 Il est également possible d'usiner les pièces traitées selon le procédé de la présente invention. Ainsi, dans un mode de réalisation préféré de l'invention, à savoir la fabrication d'instruments à vent, on peut traiter des ébauches ayant la forme d'un cylindre creux, et réaliser les perforations ultérieurement.

25 Les bois traités présentent en outre une très faible tendance à absorber l'humidité de l'air ou l'eau venant au contact de la pièce traitée.

Dans la première étape de ce mode de réalisation, la pièce de bois à traiter est imbibée par immersion dans une solution contenant les réactifs polymérisables dans un solvant organique relativement volatil. Ce solvant a de préférence un point de fusion inférieur ou égal à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un point d'ébullition inférieur ou égal à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, et plus particulièrement inférieur ou égal à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. La volatilité du solvant organique est en effet importante pour permettre un séchage facile de la pièce une fois la réaction de polycondensation achevée. Le solvant organique volatil est de préférence choisi parmi les composés hydrocarbonés ayant un squelette en C_{1-6} et

comportant au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester.

Un autre groupe de solvants préféré pour la mise en œuvre de la présente invention est formé par les huiles végétales, dont certaines sont déjà utilisées pour le traitement du bois. L'huile végétale utilisée doit avoir une viscosité faible à basse température pour pouvoir pénétrer avec une vitesse raisonnable à l'intérieur du système poreux du bois à des températures qui ne déclenchent pas prématurément la polymérisation spontanée du système.

L'homme du métier veillera bien entendu à choisir le ou les solvants organiques de manière à ce qu'ils n'interfèrent pas avec la réaction de polycondensation des réactifs polymérisables, et il convient de veiller en particulier à ne pas utiliser des composés à hydrogène labile tels que des alcools primaires, phénols et thiols susceptibles de réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif.

On peut citer à titre d'exemples de solvants organiques préférés l'éther diméthylque de l'éthylèneglycol, l'éther diméthylque du diéthylèneglycol, le 1,3-diacétate de glycérol, la triacétine et le 1-méthoxy-2-propanol mentionné ci-dessus, ce dernier étant particulièrement préféré.

On peut citer à titre d'exemples d'huiles végétales, l'huile de lin, l'huile de ricin, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de noix, l'huile de pépin de raisin. On préfère en particulier l'huile de lin. En effet, l'huile de lin fait partie des huiles siccatives (= monomères (A)). Elle jouera par conséquent dans l'étape d'imprégnation (a) le rôle de solvant pour les monomères (B) et polymérisera pendant l'étape (c) en même temps que les monomères (B).

L'imprégnation du bois doit se faire pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois. Le volume poreux accessible total d'un bois donné peut être déterminé facilement en laissant l'imprégnation se poursuivre jusqu'à ce que le poids d'un échantillon n'augmente plus avec le temps d'imprégnation. Le volume poreux accessible de l'échantillon est égal au quotient de la différence de poids entre l'échantillon imprégné et non imprégné sur la masse volumique de la solution d'imprégnation. Ce volume poreux

accessible peut bien entendu être rapporté à une unité volumique du bois à traiter.

La réaction de polycondensation utilisée dans ce mode de réalisation du procédé de la présente invention est une réaction
5 entre un premier réactif comportant au moins deux groupes glycidyliques (époxyde) et un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions

–NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, capables de réagir avec les groupes glycidyliques du premier réactif. Il est bien connu dans le
10 domaine de la polycondensation que, lorsqu'on utilise uniquement des réactifs difonctionnels, c'est-à-dire des réactifs comportant exactement deux fonctions réactives (époxydes ou NH), le système macromoléculaire obtenu sera composé uniquement de chaînes linéaires mais ne formera pas un réseau tridimensionnel réticulé tel
15 que visé dans la présente invention. Il est par conséquent indispensable d'utiliser une certaine fraction de réactifs comportant plus de deux fonctions réactives (époxyde ou –NH). La proportion de molécules polyfonctionnelles est généralement exprimée grâce à la fonctionnalité moyenne du système réactif, c'est-à-dire le nombre
20 moyen de fonctions réactives par molécule, qui doit être strictement supérieure à 2 pour l'obtention d'un système tridimensionnel réticulé. Il convient de noter à ce propos que dans le système de polycondensation utilisé dans la présente invention, la fonctionnalité d'une amine primaire ou secondaire n'est pas égale au nombre de
25 fonctions amine mais au nombre de fonctions –NH. Une monoamine primaire comportant une seule fonction –NH₂ peut réagir deux fois avec une fonction époxy et a de ce fait une fonctionnalité égale à 2. De manière analogue, une diamine primaire a une fonctionnalité de 4.

30 Un paramètre permettant d'exprimer le degré de réticulation du système polymère de résines époxy-amine est la densité de réticulation, à savoir le nombre de moles de points de réticulation par unité de masse du réseau. La densité de réticulation théorique, c'est-à-dire la densité de réticulation maximale correspondant au
35 degré de polymérisation maximal du système, peut facilement être calculée à partir d'équations théoriques utilisant la fonctionnalité et la masse moléculaire des différents réactifs. De telles équations

valables pour des systèmes stoechiométriques ou non-stoechiométriques ont été proposées (voir par exemple l'article de Jean Louis Halary *et al.* dans *Polymery* 1997, 42, n° 2, pages 86 – 95). Dans un système de polycondensation hautement réactif comme
5 celui des résines époxy-amine utilisé dans la présente invention, on peut supposer que la densité de réticulation réelle n'est que très faiblement inférieure à la densité de réticulation théorique. La Demanderesse a constaté qu'elle obtenait des résultats satisfaisants en ce qui concerne les propriétés mécaniques et acoustiques des bois
10 traités lorsque la densité de réticulation réelle était au moins égale à 0,1 mole/kg, de préférence comprise entre 0,5 et 5 moles/kg.

On peut citer à titre d'exemples de premiers réactifs comportant au moins deux fonctions glycidyle l'éther diglycidyle de 1,4-butanediol, l'éther diglycidyle de 1,6-hexanediol, l'éther
15 diglycidyle de résorcinol, l'éther diglycidyle de néopentylglycol, l'éther polyglycidyle de triméthylolpropane, l'ester diglycidyle d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidyle de bisphénol A, les éthers diglycidyles des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidyle de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de
20 polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol, l'éther polyglycidyle de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidyle de sorbitol.

Parmi ceux-ci, on préfère utiliser en particulier l'éther diglycidyle de bisphénol A et l'éther diglycidyle de 1,4-
25 butanediol.

Les composés comportant au moins deux fonctions –NH d'amine primaire ou secondaire, capables de réagir avec les fonctions glycidyle du premier réactif, sont par exemple l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine,
30 l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylesulfone, la 1,3-pentanediamine, l'hexaméthylènediamine, la bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la 4-benzylaniline, le N,N'-
35 diméthylldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine. Parmi ces amines, on utilise de préférence le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylesulfone,

l'hexaméthylènediamine, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

Les premier et deuxième réactifs sont utilisés de préférence en des concentrations molaires telles que le rapport stoechiométrique du nombre de fonctions glycidyle au nombre de fonctions amine et/ou phénol ne s'écarte pas trop de 1 et est de préférence compris entre 0,5 et 2. En dehors de cet intervalle, le degré de polymérisation reste insuffisant pour la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé. Par contre, à l'intérieur de cet intervalle, la Demanderesse a constaté qu'il était possible de faire varier à souhait la température de transition vitreuse du système polymère obtenu en jouant sur le rapport stoechiométrique des réactifs en présence. Ainsi, pour une combinaison de réactifs donnée, la température de transition vitreuse est généralement maximale pour un rapport stoechiométrique égal à 1 et diminue lorsque le rapport stoechiométrique s'écarte de cette valeur (voir également l'article précité)

La solution d'imprégnation utilisée dans l'étape (a) du procédé de traitement du bois par polycondensation doit avoir une teneur suffisante en réactifs polymérisables pour permettre la formation d'un réseau polymère tridimensionnel à l'intérieur des pores du bois traité, sans toutefois avoir une viscosité excessive qui pourrait gêner la pénétration de la solution dans le volume poreux du bois à traiter. La Demanderesse a constaté que l'on obtenait généralement des résultats satisfaisants en utilisant des solutions d'imprégnation ayant une teneur totale en monomères (B) polymérisables comprise entre 10 et 60 % en poids, de préférence entre 10 et 30 % en poids.

Le procédé décrit ci-dessus permet de renforcer du bois à porosité ouverte par une résine polymère réticulée et de modifier ainsi les propriétés mécaniques et acoustiques de ce bois. Un choix approprié des réactifs, de la densité de réticulation et de la stoechiométrie du système réactif permet d'ajuster assez librement la valeur de la température de transition vitreuse (Tg) de la résine polymérisée à l'intérieur d'une large gamme, comprise par exemple entre -40 °C et 250°C. La température de transition vitreuse peut être déterminée par exemple par analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou par analyse mécanique dynamique (DMA). La température

de transition vitreuse de la résine sera ajustée en fonction des propriétés mécaniques que l'on souhaite conférer au matériau composite final. Ainsi, dans le domaine des instruments de musique, il est souvent intéressant d'augmenter la capacité de résonance des
5 bois et l'on ajustera alors de préférence la température de transition vitreuse à une valeur supérieure d'au moins dix degrés à la température d'utilisation de l'instrument, par exemple à une valeur au moins égale à 40 °C. Au contraire, lorsqu'on souhaite obtenir des
10 bois traités relativement « mous » du point de vue acoustique, autrement dit des bois à faible résonance, capables d'absorber des sons, la température de transition vitreuse de la résine sera de préférence ajustée à une valeur nettement inférieure à la température ambiante, par exemple à une valeur inférieure à 0 °C.

L'influence de la valeur de la température de transition vitreuse sur les propriétés mécaniques des résines, telles que la
15 dureté, la résistance aux choc, la rigidité ou l'élasticité, est connue et l'on pourra ainsi moduler de manière analogue, grâce à un certain nombre d'essais de polymérisation simples, les propriétés mécaniques des composites bois/résine époxy.

Dans une variante du procédé de traitement du bois par polycondensation de résines époxy-amine, la solution d'imprégnation
20 utilisée dans l'étape (a) contient, en plus des réactifs polymérisables *in situ*, une ou plusieurs charges minérales ou pigments. Les particules de ces additifs, pour pouvoir pénétrer aisément avec la solution d'imprégnation à l'intérieur de la structure poreuse, doivent
25 avoir une granulométrie très fine. La Demanderesse a constaté que la répartition des particules de charge ou de pigments dans le bois traité était généralement satisfaisante lorsque celles-ci avaient une taille moyenne inférieure ou égale à 200 nm, de préférence comprise
30 entre 10 nm et 150 nm.

On peut citer à titre d'exemples de telles charges ou pigments la nanosilice, le dioxyde de titane ou l'argile.

La solution d'imprégnation peut, bien entendu, contenir d'autres additifs couramment utilisés dans le traitement du bois tels
35 que des agents fongicides ou insecticides ou encore des colorants solubles.

Les monomères (B) mis en jeu dans la réaction de polycondensation *in situ* se caractérisent généralement par une réactivité importante. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de mettre en œuvre l'étape d'imprégnation (a) à une température inférieure à la température ambiante de manière à prévenir la polymérisation précoce indésirable des réactifs. Une telle polymérisation précoce se traduirait en effet par le bouchage des pores au niveau des couches superficielles du bois et empêcherait ainsi une pénétration satisfaisante de la solution vers les couches plus profondes. L'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait par conséquent de préférence à une température inférieure à 20 °C, en particulier inférieure à 10 °C, et idéalement à une température proche de 5 °C.

La durée de l'étape d'imprégnation dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la viscosité de la solution d'imprégnation, la température d'imprégnation, la taille des pores et des orifices de communication entre les pores ou encore la profondeur de pénétration souhaitée. Les essais réalisés par la Demanderesse ont montré que la durée de l'étape d'imprégnation (a) est de préférence au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours. Ces durées relativement longues sont nécessaires en raison de la viscosité importante de la solution à faible température. On peut bien entendu accélérer la pénétration de la solution d'imprégnation dans le bois en réalisant cette étape sous pression, par exemple sous une pression de 0,4 à 1 MPa (4 à 10 bars).

Un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention utilise non pas la polycondensation de réactifs glycidyliques et aminés, mais la polymérisation/oxydation d'huiles siccatives. La polymérisation d'huiles comportant une proportion importante de chaînes d'acides gras polyinsaturés, tels que l'acide linoléique (3 doubles liaisons) et l'acide linolénique (2 doubles liaisons), est connue et mise à profit depuis longtemps entre autres dans le domaine de la peinture où l'on appelle « siccativité » la capacité d'une peinture à sécher (polymériser) rapidement. La polymérisation des huiles siccatives est une réaction d'ouverture des doubles liaisons en présence d'oxygène et formation de liaisons entre différentes chaînes

grasses. Il est également connu d'accélérer le séchage (la réaction de polymérisation) par chauffage et/ou addition d'agents siccatifs, généralement des oxydes métalliques en poudre.

5 Ce deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention comprend par conséquent

(a) l'immersion d'une pièce en bois dans une huile siccative ou un mélange d'huiles siccatives pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par l'huile d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse
10 pour empêcher la polymérisation prématurée de l'huile pendant cette étape d'imprégnation (a),

(b) le retrait de la pièce imprégnée par l'huile siccative et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,

(c) l'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3}
15 mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts.

Bien que la polymérisation sous rayonnement électromagnétique d'huiles siccatives puisse en principe être
20 appliquée à n'importe quel bois, c'est-à-dire aussi bien à des bois à porosité « ouverte » qu'à des bois à porosité « fermée », elle s'avère particulièrement intéressante pour le traitement de bois à porosité fermée qui ont un faible volume poreux accessible. En effet, la polymérisation d'huiles siccatives seules n'aboutit généralement pas
25 à un réseau polymère suffisant pour conférer à un bois à porosité ouverte des propriétés mécaniques comparables à celles d'un bois dense tel que l'ébène. Le deuxième mode de réalisation n'est par conséquent pas tant un procédé de fabrication de matériaux composites bois/résines destinés à *remplacer* les bois précieux tels
30 que l'ébène, qu'un procédé destiné à *améliorer* les propriétés mécaniques, et en particulier les propriétés acoustiques, de tels bois.

La Demanderesse eût en effet la surprise de constater, qu'une clarinette munie d'un baril en ébène traité selon ce deuxième mode
35 de réalisation du procédé présentait un gain en harmoniques aigues amélioré permettant d'accroître considérablement la capacité de projection (= transmission sonore à longue distance) de l'instrument.

Ce baril était identifiable « en aveugle » (*blind test*) parmi un grand nombre de barils ayant subi des traitements connus.

Un autre avantage des bois ainsi traités réside dans leur moindre susceptibilité à la fissuration dans le cadre de la fabrication (usinage) et/ou de l'utilisation. Les bois sont en outre moins sensibles aux changements des conditions environnementales (hygrométrie, température).

Les essences de bois utilisés de préférence pour ce deuxième mode de réalisation sont par conséquent choisies parmi les ébènes et les palissandres, bois couramment utilisés pour la fabrication d'instruments de musique, en particulier d'instruments de musique à vent.

Les huiles siccatives sont considérablement moins réactives que les réactifs glycidyliques et aminés (monomères (B)) et l'on ne court généralement pas le risque de polymériser les huiles siccatives pendant l'étape d'imprégnation. Il n'est donc pas nécessaire de mettre en œuvre cette étape à basse température et l'on préfère imprégner le bois à traiter à une température comprise entre la température ambiante et 80 °C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Dans ces conditions de température et de pression, la durée de l'étape d'imprégnation est de préférence comprise entre 6 et 48 heures, en particulier entre 6 et 24 heures. Le chauffage du liquide d'imprégnation est particulièrement utile dans ce mode de réalisation appliqué aux bois à porosité fermée car il réduit la viscosité de l'huile et de ce fait le temps nécessaire pour remplir au moins 60 % du volume poreux accessible.

Les huiles siccatives utilisables dans le procédé de la présente invention sont connues et englobent généralement l'huile de lin, l'huile de ricin, l'huile d'aleurites, l'huile d'oïtica, l'huile d'isano, l'huile de lin isomérisée et l'huile de ricin déshydratée. L'huile d'aleurites, l'huile d'oïtica et l'huile d'isano sont des huiles siccatives comprenant naturellement une importante fraction de chaînes d'acides gras à doubles liaisons conjuguées, particulièrement réactives. L'huile de lin isomérisée et l'huile de ricin déshydratée sont des huiles ayant subi un traitement en vue de l'augmentation du taux de chaînes grasses à doubles liaisons conjuguées.

L'huile siccative peut être utilisée en combinaison avec une faible fraction d'huiles dites « semi-siccatives ». Ces huiles, également connues dans la technique, ont des taux d'insaturation inférieurs aux huiles siccatives mais sont toutefois capable de former par polymérisation des films continus, plus ou moins durs. Les huiles semi-siccatives englobent par exemple l'huile de cameline, l'huile de carthame, l'huile de chanvre, l'huile de citrouille, l'huile de melon, l'huile de niger, l'huile de noix, l'huile d'oeuillette, l'huile de périlla, l'huile de pépins de raisins, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de tabac et l'huile de tournesol. L'huile siccative peut être utilisée en particulier avec 0,1 à 0,5 partie en poids d'une ou plusieurs de ces huiles semi-siccatives.

Les huiles siccatives et semi-siccatives ci-dessus contiennent naturellement une faible proportion d'acides gras libres résultant de l'hydrolyse partielle des glycérides. Il peut être intéressant d'ajouter une quantité supplémentaire d'acides gras libres. Ces acides gras, parfaitement compatibles avec les huiles, présentent l'avantage d'augmenter le caractère hydrophile des huiles et pourraient ainsi faciliter le mouillage du bois et faciliter la pénétration des huiles à l'intérieur de celui-ci.

On utilisera de préférence l'huile siccative en mélange avec 0,05 à 0,2 partie en poids d'un mélange d'acides gras d'huile de lin ou d'huile de ricin.

Il peut en outre être utile de diluer l'huile siccative, éventuellement en mélange avec une ou plusieurs huiles semi-siccatives et/ou avec des acides gras insaturés, avec un ou plusieurs solvants organiques volatils miscibles avec la phase huileuse afin de réduire la viscosité du liquide d'imprégnation. Ces solvants englobent ceux cités précédemment pour le premier mode de réalisation préféré de l'invention, mais en l'absence de réactifs glycidyliques/aminés il n'est bien entendu pas nécessaire de les choisir parmi les solvants aprotiques.

On pourrait également envisager d'ajouter aux huiles siccatives un ou plusieurs agents activateurs de la réaction de polymérisation. Ces agents activateurs peuvent être des agents oxydants ou encore des générateurs de radicaux libres.

Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, le procédé de traitement du bois par polymérisation *in situ* est appliqué à la fabrication de parties d'instruments à vent, notamment de clarinettes, tels que des becs, barils, corps et pavillons. La pièce
5 en bois est alors avantageusement une ébauche ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

Une autre application intéressante du procédé de traitement du bois de la présente invention est la restauration ou la conservation de bois anciens, notamment de meubles anciens ou
10 d'instruments de musique anciens dont la structure a été fragilisée au cours du temps par des effets environnementaux tels que l'eau, des températures excessives ou encore des insectes xylophages. L'utilisation du procédé de traitement du bois par polycondensation *in situ* pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens
15 constitue par conséquent un autre objet de la présente invention.

Enfin, la Demanderesse a constaté que l'application du procédé de la présente invention à des bois non séchés ou partiellement séchés permet de réduire ou d'empêcher l'apparition de fentes au cours du vieillissement ultérieur du bois. Il devient ainsi
20 possible de réduire voire de supprimer sans inconvénients le temps de séchage dans le processus artisanal ou industriel de transformation du bois. La présente invention a par conséquent également pour objet l'utilisation du procédé de traitement du bois décrit ci-dessus pour réduire voire supprimer l'étape de séchage
25 naturel et/ou artificiel du bois avant usinage.

Revendications

1. Procédé de traitement de bois par polymérisation *in situ*, comprenant :

- 5 • une première étape d'imprégnation d'une pièce en bois avec des monomères organiques choisis parmi

(A) les huiles siccatives et/ou

- (B) au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des premier et deuxième réactifs étant strictement supérieure à 2,

- 10 • une deuxième étape d'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3} mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts.

20 2. Procédé de traitement de bois selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'étape d'imprégnation du bois avec des monomères organiques se fait sous une pression de 0,4 à 1 MPa.

3. Procédé de traitement de bois selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le rayonnement électromagnétique a une longueur d'onde comprise entre 10^{-1} et 10^{-2} mètres.

25 4. Procédé de traitement de bois selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la durée d'exposition au rayonnement électromagnétique est comprise entre 15 et 30 secondes.

30 5. Procédé de traitement de bois selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'exposition au rayonnement électromagnétique se fait en plusieurs périodes de plus faible durée, séparées par des périodes de refroidissement du bois.

35 6. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'exposition au rayonnement électromagnétique se fait dans un four à micro-ondes ayant une puissance restituée au moins égale à 300 Watts, de préférence comprise entre 400 et 1000 Watts.

7. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la pièce en bois est une ébauche ayant la forme d'un cylindre creux, appropriée pour la fabrication d'instruments à vent.

5 8. Procédé de traitement de bois par polymérisation *in situ* selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend :

10 (a) l'immersion d'une pièce en bois à porosité ouverte dans une solution contenant, dans un solvant organique volatil, au moins un premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle et au moins un deuxième réactif comportant au moins deux fonctions -NH d'amine primaire ou d'amine secondaire, la fonctionnalité moyenne de l'ensemble des premier et deuxième réactifs étant strictement supérieure à 2, pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par la solution d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématurée des monomères pendant cette étape d'imprégnation (a),

20 (b) le retrait de la pièce imprégnée par la solution organique et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,

(c) l'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3} mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts, et éventuellement,

25 (d) le séchage de la pièce, de préférence sous pression réduite, pendant une durée suffisante pour permettre l'évaporation du solvant organique.

30 9. Procédé de traitement du bois selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le bois à porosité ouverte utilisé est le wengué (*Millettia laurentii*), le tilleul, l'épicéa, le monpani ou le peuplier, de préférence le wengué.

35 10. Procédé de traitement du bois selon la revendication 8 ou 9, caractérisé par le fait que le premier réactif comportant au moins deux fonctions glycidyle est choisi parmi l'éther diglycidylique de 1,4-butanediol, l'éther diglycidylique de 1,6-hexanediol, l'éther diglycidylique de néopentylglycol, l'éther polyglycidylique de

triméthylolpropane, l'ester diglycidylique d'acide hexahydroxyphthalique, l'éther diglycidylique de bisphénol A, les éthers diglycidyliques des polyalkylèneglycols tels que l'éther diglycidylique de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol ou de polypropylèneglycol, l'éther polyglycidylique de glycérol, de diglycérol ou de polyglycérol, l'éther polyglycidylique de sorbitol.

11. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé par le fait que le deuxième réactif comportant au moins deux fonctions amine est choisi parmi l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétraéthylènepentamine, l'aminoéthylpipérazine, la benzyldiméthylamine, la pipéridine, la 2-méthylpentaméthylènediamine, le diaminodiphénylméthane, la diaminodiphénylsulfone, la 1,3-pentanediamine, l'hexaméthylènediamine, la bis(hexaméthylène)-triamine, le 1,2-diaminocyclohexane, la 4-benzylaniline, le N,N'-diméthylldiaminodiphénylméthane, l'hexylamine et la N,N'-diméthylhexaméthylènediamine.

12. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil utilisé dans l'étape (a) a un point de fusion inférieur à -30 °C et un point d'ébullition inférieur à 250 °C, de préférence inférieur à 150 °C.

13. Procédé de traitement du bois selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est choisi parmi les composés hydrocarbonés ayant un squelette en C₁₋₆ et comportant au moins un groupe polaire choisi(s) parmi les fonctions alcool secondaire, éther et ester, et les huiles végétales.

14. Procédé de traitement du bois selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le solvant organique volatil est le 1-méthoxy-2-propanol.

15. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 8 à 14, caractérisé par le fait que l'imprégnation de la pièce en bois par la solution organique dans l'étape (a) se fait à une température inférieure à 20 °C, de préférence inférieure à 10 °C, et en particulier à une température proche de 5 °C, et pendant une

durée au moins égale à 5 jours, de préférence comprise entre 10 et 30 jours.

16. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il comprend

- 5 (a) l'immersion d'une pièce en bois dans une huile siccative ou un mélange d'huiles siccatives pendant une durée suffisante pour permettre le remplissage par l'huile d'au moins 60 % du volume poreux accessible du bois, et à une température suffisamment basse pour empêcher la polymérisation prématurée de l'huile pendant cette
- 10 étape d'imprégnation (a),
- (b) le retrait de la pièce imprégnée par l'huile siccative et l'égouttage et/ou l'essuyage de la pièce en bois,
- (c) l'exposition du bois ainsi imprégné à un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde (λ) comprise entre 1 et 10^{-3}
- 15 mètres pendant une durée totale comprise entre 5 secondes et 40 secondes et avec une puissance comprise entre 300 et 1000 Watts.

17. Procédé de traitement du bois selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'étape d'imprégnation (a) est mise en œuvre à une température comprise entre la température ambiante et

20 80 °C et pendant une durée comprise entre 6 et 48 heures, de préférence entre 6 et 24 heures.

18. Procédé de traitement du bois selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait que le bois est choisi parmi les ébènes et les palissandres.

25 19. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait que l'huile siccative est choisie parmi l'huile de lin, l'huile de lin isomérisée, l'huile de ricin, l'huile de ricin déshydratée, l'huile d'aleurites, l'huile d'oïtica et l'huile d'isano.

30 20. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé par le fait que l'huile siccative est utilisée en mélange avec une ou plusieurs huiles semi-siccatives, de préférence avec 0,1 à 0,5 partie en poids d'une ou plusieurs huiles semi-siccatives choisies parmi l'huile de cameline, l'huile de carthame, l'huile de chanvre, l'huile de citrouille, l'huile de melon,

35 l'huile de niger, l'huile de noix, l'huile d'oeuillette, l'huile de périlla,

l'huile de pépins de raisins, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de tabac et l'huile de tournesol.

5 21. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisé par le fait que l'huile siccative est utilisée en mélange avec des acides gras insaturés, de préférence avec 0,05 à 0,2 partie en poids d'un mélange d'acides gras d'huile de lin ou d'huile de ricin.

10 22. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'huile siccative, éventuellement en mélange avec une ou plusieurs huiles semi-siccatives et/ou avec des acides gras insaturés, est diluée en outre avec un ou plusieurs solvants organiques volatils miscibles avec la phase huileuse.

15 23. Procédé de traitement du bois selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisé par le fait que l'on ajoute à l'huile siccative un ou plusieurs activateurs de la réaction de polymérisation.

20 24. Pièce en un matériau composite bois/résine susceptible d'être fabriquée par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

25 25. Utilisation d'une pièce selon la revendication 24 pour la fabrication de tout ou partie d'instruments à vent, en particulier de clarinettes, pour la marqueterie, pour l'ébénisterie, pour la construction de bâtiments et en particulier de charpentes.

26. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour la restauration et/ou la conservation de bois anciens.

30 27. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 pour réduire voire supprimer l'étape de séchage naturel et/ou artificiel du bois avant usinage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B27K3/15 C08L97/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B27K C08L G10D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 94/11167 A (HUNGBAU KFT ; CSECSEI PAL (HU)) 26 May 1994 (1994-05-26) page 5, lines 31-34; claims 1-3; example 1 ----- | 1-27 |
| X | FR 2 119 159 A (FIBROPLACIM) 4 August 1972 (1972-08-04) page 7, lines 24-33; claims 1,6,9 page 8, line 39 - page 9, line 6 ----- | 1-27 |
| Y | US 4 143 188 A (HUBER HEIR BY ARIANE ET AL) 6 March 1979 (1979-03-06) column 3, line 49 - column 4, line 25; claims 12,19-22; example 13 column 5, lines 42-44 ----- | 1-15, 24-27 |
| Y | US 3 243 140 A (DAVIS JOHN R ET AL) 29 March 1966 (1966-03-29) column 5, lines 52-56; claim 1 ----- | 1-15, 24-27 |
| | ----- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2005

Date of mailing of the international search report

05/04/2005

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bjola, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/003080

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y | DE 100 61 059 A (KATZBECK GMBH RUDERSDORF ; PARA CHEMIE GMBH GRAMATNEUSIED (AT)) 13 June 2001 (2001-06-13) claims 1,6 ----- | 1-15, 24-27 |
| A | FR 1 507 184 A (GUILLARD, J.) 29 December 1967 (1967-12-29) page 2, column D, lines 10-29 ----- | 26 |
| A | FR 2 069 406 A (OESTERR STUDIEN ATOMENERGIE) 3 September 1971 (1971-09-03) claims 1-4 ----- | 24 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003080

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---------------------|------|----------------------------|--|---------------------|
| WO 9411167 | A | 26-05-1994 | AU | 5573994 A | | 08-06-1994 |
| | | | WO | 9411167 A1 | | 26-05-1994 |
| FR 2119159 | A | 04-08-1972 | FR | 2119159 A5 | | 04-08-1972 |
| | | | CH | 559295 A5 | | 28-02-1975 |
| US 4143188 | A | 06-03-1979 | CA | 1075454 A1 | | 15-04-1980 |
| | | | DE | 2728861 A1 | | 05-01-1978 |
| | | | FR | 2356707 A1 | | 27-01-1978 |
| | | | GB | 1561163 A | | 13-02-1980 |
| | | | JP | 53003500 A | | 13-01-1978 |
| US 3243140 | A | 29-03-1966 | NONE | | | |
| DE 10061059 | A | 13-06-2001 | DE | 10061059 A1 | | 13-06-2001 |
| | | | WO | 0141988 A1 | | 14-06-2001 |
| FR 1507184 | A | 29-12-1967 | NONE | | | |
| FR 2069406 | A | 03-09-1971 | AT | 300527 B | | 25-07-1972 |
| | | | DE | 2054730 A1 | | 03-06-1971 |
| | | | FR | 2069406 A5 | | 03-09-1971 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/003080

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B27K3/15 C08L97/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B27K C08L G10D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | WO 94/11167 A (HUNGBAU KFT ; CSECSEI PAL (HU)) 26 mai 1994 (1994-05-26) page 5, ligne 31-34; revendications 1-3; exemple 1 | 1-27 |
| X | FR 2 119 159 A (FIBROPLACIM) 4 août 1972 (1972-08-04) page 7, ligne 24-33; revendications 1,6,9 page 8, ligne 39 - page 9, ligne 6 | 1-27 |
| Y | US 4 143 188 A (HUBER HEIR BY ARIANE ET AL) 6 mars 1979 (1979-03-06) colonne 3, ligne 49 - colonne 4, ligne 25; revendications 12,19-22; exemple 13 colonne 5, ligne 42-44 | 1-15, 24-27 |
| | ----- -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

| | |
|---|--|
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
| 21 mars 2005 | 05/04/2005 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé Bjola, B |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/003080

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | US 3 243 140 A (DAVIS JOHN R ET AL) 29 mars 1966 (1966-03-29) colonne 5, ligne 52-56; revendication 1 ----- | 1-15, 24-27 |
| Y | DE 100 61 059 A (KATZBECK GMBH RUDERSDORF ; PARA CHEMIE GMBH GRAMATNEUSIED (AT)) 13 juin 2001 (2001-06-13) revendications 1,6 ----- | 1-15, 24-27 |
| A | FR 1 507 184 A (GUILLARD, J.) 29 décembre 1967 (1967-12-29) page 2, colonne D, ligne 10-29 ----- | 26 |
| A | FR 2 069 406 A (OESTERR STUDIEN ATOMENERGIE) 3 septembre 1971 (1971-09-03) revendications 1-4 ----- | 24 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003080

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|--|
| WO 9411167 | A | 26-05-1994 | AU 5573994 A WO 9411167 A1 | 08-06-1994 26-05-1994 |
| FR 2119159 | A | 04-08-1972 | FR 2119159 A5 CH 559295 A5 | 04-08-1972 28-02-1975 |
| US 4143188 | A | 06-03-1979 | CA 1075454 A1 DE 2728861 A1 FR 2356707 A1 GB 1561163 A JP 53003500 A | 15-04-1980 05-01-1978 27-01-1978 13-02-1980 13-01-1978 |
| US 3243140 | A | 29-03-1966 | AUCUN | |
| DE 10061059 | A | 13-06-2001 | DE 10061059 A1 WO 0141988 A1 | 13-06-2001 14-06-2001 |
| FR 1507184 | A | 29-12-1967 | AUCUN | |
| FR 2069406 | A | 03-09-1971 | AT 300527 B DE 2054730 A1 FR 2069406 A5 | 25-07-1972 03-06-1971 03-09-1971 |